

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2000-512402

(P2000-512402A)

(43)公表日 平成12年9月19日(2000.9.19)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
 G 03 F 7/11  
 C 08 F 8/30  
 212/14  
 C 08 L 25/18  
 H 01 L 21/027

識別記号

5 0 3

F I

G 03 F 7/11  
 C 08 F 8/30  
 212/14  
 C 08 L 25/18  
 H 01 L 21/30

テマコト<sup>\*</sup>(参考)

5 0 3  
 5 7 4

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 34 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-546558  
 (86) (22)出願日 平成10年4月21日(1998.4.21)  
 (85)翻訳文提出日 平成11年10月29日(1999.10.29)  
 (86)国際出願番号 PCT/E P 98/02334  
 (87)国際公開番号 WO 98/49603  
 (87)国際公開日 平成10年11月5日(1998.11.5)  
 (31)優先権主張番号 08/841,750  
 (32)優先日 平成9年4月30日(1997.4.30)  
 (33)優先権主張国 米国(US)  
 (81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY,  
 DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
 LU, MC, NL, PT, SE), CN, JP, KR,  
 SG

(71)出願人 クラリアント・インターナショナル・リミテッド  
 スイス国、CH-4132 ムッテンツ1、ロートハウスストラーゼ、61  
 (72)発明者 ディング・シージ  
 アメリカ合衆国、ニュージャージー州  
 08876 ブランチバーグ、ワインスロップ・ドライブ、9  
 (72)発明者 ルー・ピンーハン  
 アメリカ合衆国、ニュージャージー州  
 08807 ブリッジウォーター、スティーブル・チェイス・レイン、473  
 (74)代理人 弁理士 江崎 光史(外3名)  
 最終頁に続く

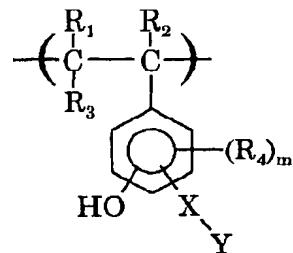
(54)【発明の名称】 フォトレジスト組成物用の反射防止膜用組成物及びその使用法

## (57)【要約】

本発明は、溶剤組成物中に新規ポリマーを含んでなる反射防止膜用組成物に関する。更に本発明は、この反射防止膜用組成物をフォトリソグラフに使用する方法も含む。この反射防止膜用組成物は、新規ポリマー及び溶剤組成物を含み、ここでこの反射防止膜の新規ポリマーは、約180nm～約450nmの放射線を吸収する染料を含む少なくとも一種の単位、及び芳香族官能基を含まない少なくとも一種の単位を含んでなる。溶剤は、好ましくは有機系の、低毒性の溶剤であるか、あるいは水であることができ、そして溶剤が水からなる場合には、これは追加的に他の水混和性の有機溶剤を含んでいてよい。

## 【特許請求の範囲】

1. a) 以下の単位を含んでなるポリマー、つまり以下の構造



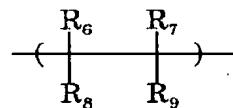
[式中、

$\text{R}_1 \sim \text{R}_4$  は、互いに独立して、水素、アルキル、アルコキシ、アルキルエーテル、ハロゲン、シアノ、ジビニルシアノ、アリール、アラルキル、アミノ、ヒドロキシ、フルオロアルキル、ニトロ、アミド、アルキルアミド、スルホン酸、スルホネートエステル、カルボン酸、カルボン酸エステル、またはカルボン酸もしくはスルホン酸のアルカリ塩であり、

Xは、 $\text{N}=\text{N}$ 、 $\text{R}'\text{C}=\text{CR}'$ 、 $\text{R}'\text{C}=\text{N}$ または $\text{N}=\text{CR}'$ であり、ここで $\text{R}'$ はHまたはアルキルであり、

Yは、アリール、アラルキル、複素環状基またはアルキルであり、  
mは、1～3である]

を有する少なくとも一種の染料単位、及び以下の式



[式中、

$\text{R}_6 \sim \text{R}_9$  は、互いに独立して、水素、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、アラルキルエーテル、アミノ、ヒドロキシ、フルオロアルキル、アミド、アルキルアミド、カルボン酸、カルボン酸エステル、ス

ルホン酸、スルホン酸エステル、カルボン酸もしくはスルホン酸のアルカリ塩または架橋性基であるか、あるいは $\text{R}_8$ 及び $\text{R}_9$ は

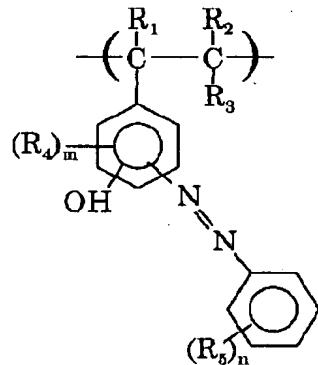
一緒になって酸無水物基を形成する】

で表される少なくとも一種の非芳香族系コモノマー単位を含むポリマー、及び

b) 溶剤組成物、

を含む、フォトリソグラフに使用するのに適した反射防止膜用組成物。

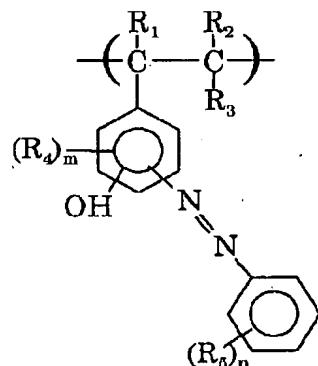
## 2. 上記染料単位が、以下の構造



[式中、R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>は、水素、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、シアノ、ジビニルシアノ、アリール、アラルキル、アミノ、ヒドロキシ、フルオロアルキル、ニトロ、アミド、スルホン酸、スルホネートエステル、カルボン酸、カルボン酸エステル、またはカルボン酸もしくはスルホン酸のアルカリ塩からなる群から選択され、mは1～3であり、そしてnは1～5である]

を有する、請求の範囲第1項に記載の組成物。

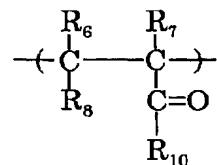
## 3. 上記ポリマーが、以下の構造



[式中、R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>は、水素、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、シアノ、ジビニル

シアノ、アリール、アラルキル、アミノ、ヒドロキシ、フルオロアルキル、ニトロ、アミド、スルホン酸、スルホネートエステル、カルボン酸、カルボン酸エステル、またはカルボン酸もしくはスルホン酸のアルカリ塩からなる群から選択され、mは1～3であり、そしてnは1～5である】

の染料単位を有し、そして上記コモノマー単位が、以下の構造



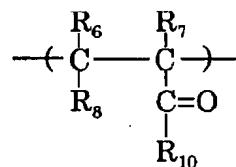
[式中、R<sub>6</sub>～R<sub>8</sub>及びR<sub>10</sub>は、互いに独立して、水素、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、シアノ、ジビニルシアノ、アリール、アラルキル、アミノ、ヒドロキシ、フルオロアルキル、ニトロ、アミド、スルホン酸、スルホネートエステル、カルボン酸、カルボン酸エステル、またはカルボン酸もしくはスルホン酸のアルカリ塩、あるいは架橋性基である】

を有する、請求の範囲第1項に記載の組成物。

4. Yが、2-ピリジン、4-ピリジン、安息香酸、アセトフェノン、アセトアニリド、ニトロベンゼン、ベンゼンスルホン酸及びN-(2,4-ジニトロフェニル)-1,4-フェニレンジアミンからなる群から選択される、請求の範囲第1項に記載の組成

物。

5. 上記コモノー単位が、以下の構造



[式中、R<sub>6</sub>～R<sub>8</sub>及びR<sub>10</sub>は、互いに独立して、水素、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、アミノ、ヒドロキシ、フルオロアルキル、アミド、カルボン酸、カルボン酸エステル、スルホン酸、スルホン酸エステル、カルボン酸もしくはスルホン

酸のアルカリ塩、または架橋性基である】

を有する、請求の範囲第1項に記載の組成物。

6. 溶剤組成物が、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、エチル3-エトキシプロピオネート、セロソルブ(cellosolve)アセテート、アニソール、シクロヘキサン、シクロペンタノン、2-ヘプタノンまたはこれらの混合物から選択される、請求の範囲第1項に記載の組成物。

7. 溶剤組成物が水を含んでなる、請求の範囲第1項に記載の組成物。

8. 溶剤組成物が、水、及び水と混和可能な低級アルコール、ケトンまたはエステル溶剤からなる、請求の範囲第1項に記載の組成物。

9. 染料を上記組成物中に溶解させる、請求の範囲第1項に記載の組成物。

10. 架橋剤を上記組成物中に溶解させる、請求の範囲第1項に記載の組成物。

11. 酸を上記組成物中に溶解させる、請求の範囲第1項に記載の組成物。

12. 潜在的な酸を上記組成物中に溶解させる、請求の範囲第1項に記載の組成物。

13. 上記ポリマーが約2,500～約1,000,000の範囲の重量平均分子量を有する、請求の範囲第1項に記載の組成物。

14. 金属イオン濃度が各々の金属イオンについて50ppb未満である、請求の範囲第1項に記載の組成物。

15. 上記ポリマーが更に、非吸光性でかつ非芳香族系である一種またはそれ以上のビニルモノマーを含んでなる、請求の範囲第1項に記載の組成物。

16. 上記ポリマーが更に、架橋性基を含む一種またはそれ以上のビニルモノマーを含んでなる、請求の範囲第1項に記載の組成物。

17. 以下の段階、つまり

- a) 請求の範囲第1項の反射防止膜用組成物で基体をコーティングし、
- b) この反射防止膜を加熱処理し、
- c) 上記反射防止膜上に、フォトレジスト溶液からの塗膜を形成し、
- d) このフォトレジスト膜を加熱処理して、この塗膜から溶剤を実質的に除

去し、

- e) このフォトレジスト膜を像形成性露光し、
- f) 水性アルカリ性現像剤を用いて画像を現像し、
- g) 場合によっては、現像の前及び後に基体を加熱処理し、および
- h) 上記反射防止膜をドライエッチングする、

段階を含む、基体上に画像を形成する方法。

18. 上記フォトレジスト溶液が、ノボラック樹脂、感光性化合物及びフォトレジスト溶剤を含んでなる、請求の範囲第17項に記載の方法。

19. 上記フォトレジスト溶液が、置換されたポリヒドロキシスチレン、光活性化合物及びフォトレジスト溶剤を含んでなる、請求の範囲第17項に記載の方法。

20. 上記フォトレジスト溶液が、ポリヒドロキシスチレン、光活性化合物、溶解抑制剤及びフォトレジスト溶剤を含んでなる、請求の範囲第17項に記載の方法。

21. 反射防止膜のための加熱処理温度が、約70°C～約250°Cの範囲である、請求の範囲第17項に記載の方法。

22. 像形成性露光が、180nm～450nmの放射線を使用する、請求の範囲第17項に記載の方法。

23. 現像剤が、金属イオンを含まないアルカリ性水酸化物の水溶液である、請求の範囲第17項に記載の方法。

24. 以下の段階、つまり

- a) 基体上にフォトレジスト溶液からの塗膜を形成し、
- b) このフォトレジストを、請求の範囲第1項の反射防止膜用組成物でコートィングし、
- c) 加熱処理して、この塗膜から溶剤を実質的に除去し、
- d) 上記フォトレジスト膜を像形成性露光し、
- e) 水性アルカリ性現像剤を用いて画像を現像し、及び
- f) 場合によっては、現像段階の前及び後に基体を加熱処理する、

段階を含む、基体上に画像を形成する方法。

25. 反射防止膜用組成物のための溶剤が水を含んでなる、請求の範囲第24項

に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

### フォトトレジスト組成物用の反射防止膜用組成物及びその使用法

#### 本発明の背景

本発明は、新規の反射防止膜用組成物、並びに反射性基体とフォトトレジスト膜の間にあるいはフォトトレジスト膜の上に薄層を形成することにより前記組成物を画像処理加工に使用する方法に関する。このような組成物は、フォトリソグラフ技術により半導体デバイスを作製するのに特に有用である。

フォトトレジスト組成物は、小型化された電子部品、例えばコンピューターチップ及び集積回路等の作製のためにマイクロリソグラフプロセスに使用される。このようなプロセスでは通常、先ず、フォトトレジスト組成物のフィルムの薄膜を、基体材料、例えば集積回路を作製するのに使用されるシリコンウェハにコーティングする。次いで、このコーティングされた基体をベーク処理してフォトトレジスト組成物中の溶剤を蒸発させ塗膜を基体上に定着させる。次に、このコーティングされ熱処理された基体の表面を、露光して像を形成させる。

この露光により、コーティングされた表面の露光された領域に化学的な変化が生ずる。可視光、紫外線(UV)、電子ビーム及びX-線の放射エネルギーが、現在、マイクロリソグラフプロセスに通常使用される放射線種である。この像形成性露光(image-wise exposure)の後、このコーティングされた基体を現像剤溶液で処理して、フォトトレジストの露光された領域または露光されていない領域を溶解除去する。

半導体デバイスは小型化される傾向にあり、このような小型化に伴い生ずる困難を解消するために精巧な多層(multi-level)系が使用されている。高反射性の基体からの光の後方反射により生ずる問題を軽減するためには、フォトリソグラフにおいて高吸収性の反射防止膜を使用することがより簡単な解決策である。後方反射の二つの有害な影響は、薄膜干渉(thin film interference)と反射ノッチング(reflectivenotching)である。薄膜干渉による影響は、レジストの厚さが変化するとレジスト膜における総合的な光の強度が変動して、これによって微小線幅

寸法(critical linewidth dimension)に変化が生ずることである。線幅の変動はスウィング比(swing ratio) (S)に比例するので、より良好な線幅制御のためにはこのような変動はできるだけ小さくしなければならない。スウィング比は以下の式：

$$S = 4 (R_1 R_2)^{1/2} e^{-\alpha D}$$

[式中、 $R_1$ は、レジスト／空気界面またはレジスト／トップコート界面における反射率であり、

$R_2$ は、レジスト／基体界面における反射率であり、

$\alpha$ は、レジスト光吸収係数であり、そして

Dは膜厚である]

で定義される。

底部反射防止膜はフォトレジストの露光に使用した放射線を吸収する作用を持ち、これによって $R_2$ が減じ、それ故スウィング比が小さくなる。反射ノッチングは、多段図形を含む基体上にフォトレジストをパターン形成する際に顕著に現れ、これは、フォトレジスト膜中に光を散乱させ、線幅の変動を招きそして極端な場合には、レジストが完全に損失された領域さえも導く。同様に、着色された頂部反射防止膜は、屈折率や、また吸収波長及び強度などの吸収特性について最適の値を有する時、 $R_1$ を低下させることによってスウィング比を低減する。

従来は、これらの反射に係わる問題を解消するために、着色されたフォトレジストが使用されてきた。しかし、着色されたレジストは基体からの反射を低減するばかりで、これを実質的に消失させないことは一般的に知られていることである。加えて、着色されたレジストは、染料が昇華する恐れがあること及びレジスト膜中の染料の非相容性などの問題と共に、フォトレジストのリソグラフ性能の低下も導く。スウィング比の更なる低減または消失が必要な場合は、頂部もしくは底部反射防止膜を使用することが反射に係わる問題に対する最良の解決策である。底部反射防止膜は、フォトレジストをコーティングする前及び露光する前に、基体上に適用される。このレジストは次いで像形成性露光及び現像される。露光された領域における反射防止膜は次いで、典型的には酸素プラズマにより、エッチングし、こうしてレジストパターンが基体に転写される。エッチング工程

中にレジスト膜が過度に損失されることなく反射防止膜がエッチングされるよう  
に、反射防止膜のエッチング速度はフォトレジストと比較して速いものであるべき  
である。頂部反射防止膜は、フォトレジスト膜の上表部に適用される。この系  
は次いで像形成性露光及び現像して、基体上にパターンを形成する。頂部反射防  
止膜は、ヨーロッパ特許第522,990号、特開平7-153,682号、特開平7-333,855号  
、及び1996年3月7日に出願された仮出願No. 60/013,007号（現在は、放棄され  
ている）に基づく、1997年3月6日に出願された米国シリアルナンバー08/811,8  
07号を持つ継続中の特許出願明細書に記載されている。なお、これらの特許明細  
書の内容は、引用によってここに全て掲載されたものとする。

光を吸収させるための染料と、コーティング適用性(*coating property*)を与えるための有機系ポリマーとを含む反射防止膜は公知である。しかし、加熱処理中  
に、染料が環境中に昇華放出される恐れがあること及び染料がフォトレジスト層  
中に拡散する可能性があることが、この種の反射防止膜用組成物を望ましくない  
ものとする。

ポリマ一性有機系反射防止膜は、ヨーロッパ特許第583,205号に開示されるよ  
うに当業界において公知である。なお、この特許明細書の内容は引用によってこ  
こに掲載されたものとする。しかし、ヨーロッパ特許第583,205号に開示される  
反射防止膜は、シクロヘキサン及びシクロペンタノンなどの有機溶剤からキャ  
スチング(*casting*)される。このような有機溶剤を用いて作業することに潜在的  
に存在する危険性により、本発明の反射防止膜用組成物、つまり反射防止膜の固  
形成分が、毒性の面での危険性が少ない溶剤中に可溶性でありかつこのような溶  
剤から回転塗布法によりキャスチング可能である本発明による反射防止膜用組成  
物が開発されることとなった。半導体工業の分野において中でも毒性が低いこと  
が知られており、好まれて使用される溶剤は、プロピレングリコールモノメチル  
エーテルアセテート(PGMEA)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)  
及び乳酸エチル(EL)である。更により好まれる溶剤は、その取り扱い及び輸送の  
容易さから、水である。本発明の反射防止膜は、これらの毒性の低い溶剤、水、  
あるいは水中に混和可能な低級アルコール、ケトンもしくはエステルと水との混  
合物からキャスチングすることができる。反射防止膜は、米国特許第5,525,457

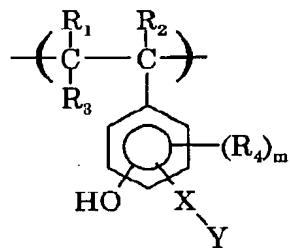
号、

並びに1996年8月16日に出願された米国シリアルナンバー08/698,742号を持つ継続中の特許出願明細書、1996年8月16日に出願された米国シリアルナンバー08/699,001号を持つ継続中の特許出願明細書、及び1996年9月30日に出願された米国シリアルナンバー08/724,109号を持つ継続中の特許出願明細書中にも開示されている。なおこれらの特許明細書の内容は引用によってここに全て掲載されてものとする。しかし、本発明の新規染料官能基は、本書記載の特定の種類のモノマーに結合させた際に、上記の従来技術から本発明を有意義に異なるものとするものである。上記の好まれて使用される毒性の低い溶剤中に可溶性の反射防止膜を用いることの更なる利点は、これらの溶剤が、フォトレジスト自体及びフォトレジストの処理にも使用されるために、反射防止膜のエッジビード(edge bead)を除去するためにも同じ溶剤を使用することができると余計な危険性が生じないことや装置に追加の費用がかからないという点にある。本発明による反射防止膜用組成物は良好な溶液安定性も持つ。更にまた、反射防止膜とフォトレジスト膜との間での相互混合が実質的に起こらない。当該反射防止膜は、レジストから基体への良好な像の転写を可能とする良好なドライエッチング特性、並びに反射ノッチング及び線幅変動を阻止する良好な吸収特性をも持つ。

他の態様では、本発明による反射防止膜は、フォトレジストの上表部上に形成させ、着色された頂部反射防止膜として機能させることも可能である。この場合、そのトップコートは好ましくは水性ポリマー性溶液からキャスチングされる。

#### 本発明の要約

本発明は、着色されたまたは有色の(dyed)ポリマー及び溶剤組成物を含む、新規反射防止膜用組成物に関する。更に本発明は、このような組成物をフォトリソグラフに使用する方法からなる。この組成物の新規ポリマーは、染料官能基を有する少なくとも一種の単位及び芳香族基を持たない少なくとも一種の単位を含む。上記染料官能基は、約180nm(ナノメーター)～約450nmの範囲の放射線を強く吸収するものである。本発明の上記ポリマーは、以下の構造、つまり



[式中、

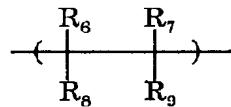
$R_1 \sim R_4$  は、互いに独立して、水素、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、シアノ、ジビニルシアノ、アリール、アラルキル、アミノ、ヒドロキシ、フルオロアルキル、ニトロ、アルキルエーテル、アミド、アルキルアミド、スルホン酸、スルホネートエステル、カルボン酸、カルボン酸エステル、またはカルボン酸もしくはスルホン酸のアルカリ塩であり、

$X$  は、 $N=N$ 、 $R' C=CR'$ 、 $R' C=N$  または  $N=CR'$  であり、ここで  $R'$  は  $H$  またはアルキルであり、

$Y$  は、アリール、アラルキル、複素環状基またはアルキルであり、

$m$  は、1～3である]

によって定義される着色されたモノマー性単位と、以下の式



[式中、

$R_6 \sim R_9$  は、互いに独立して、水素、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、アミノ、ヒドロキシ、フルオロアルキル、アルキルエーテル、アミド、アルキルアミド、カルボン酸、カルボン酸エステル、スルホン酸、スルホン酸エステル、カルボン酸もしくはスルホン酸のアルカリ塩、または架橋性基であるか、あるいは  $R_8$  及び  $R_9$  は、一緒になって酸無水物基を形成する]

で表される少なくとも一種の非芳香族系コモノマー単位を含む。

複素環状基とは、酸素、窒素、硫黄またはこれらの複数のものなどの異種原子

を含む5～7員の環を意味する。

この反射防止膜用ポリマーは、有機溶剤、特に毒性が低い上に、良好なコーティング適用性及び溶解特性を持つ溶剤中に溶解する。毒性が低いことが周知であり、更にこのポリマーを溶解するのにも有用な有機溶剤の中で優先的に選択されるものは、PGME、PGMEAまたはELであるが、他の低毒性の溶剤も単独でもしくは混合物として使用できる。本発明の他の態様では、置換基及び／またはコモノマーを適切に選択することによって、本反射防止膜用ポリマーは、水、あるいは低級アルコール、ケトンもしくはエステルと水との混合物中に可溶である。

本発明は更に、基体上に像を形成する方法も含む。この場合、基体に本発明の反射防止膜のフィルムをコーティングし、次いで加熱処理して残留溶剤を除去し、この塗膜を不溶化する。次いで、フォトレジスト溶液からのフィルムを、この反射防止膜の上表部に形成し、更に加熱処理してフォトレジスト溶剤を実質的に除去する。そしてこのフォトレジストフィルムを、約180nm～約450nmの範囲の紫外線を用いてマスクを通して像形成性露光し、次いで水性アルカリ性現像剤中で処理してフォトレジストパターンを得る。基体は、この現像段階の前及び後に熱処理してもよく、これによって優れた品質の像を得ることができる。次いで、この露光された反射防止膜は、通常は酸素含有プラズマ中で、ドライエッチングすることができ、この際、得られたフォトレジストパターンはエッチングマスクとして作用する。

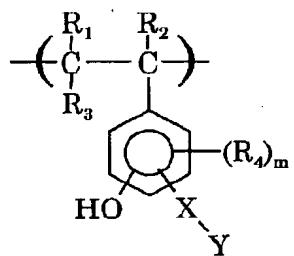
更に本発明は、該新規ポリマーの溶液、好ましくは水溶液でフォトレジストをコーティングし、像形成性露光及び現像することによって、基体上にこのフォトレジストのパターンを得る方法も含む。場合によっては、現像段階の前もしくは後に基体を加熱処理してもよい。

#### 本発明の詳細な説明

本発明の反射防止膜用組成物は、新規のポリマーと適当な溶剤を含んでなる。この新規ポリマーは、染料官能基を有する少なくとも一種の単位及び芳香族基を持たない少なくとも一種の他の単位を含んでなり、このように得られたポリマーは、180nm～約450nmの範囲の波長を有する紫外線を強く吸収する。更に本発明は

基体上に該反射防止膜をコーティングしそしてこれをベーク処理(bake)し、この反射防止膜の上表部にフォトレジスト膜を適用しそしてこれを像形成処理し、そしてこの反射防止膜をエッチングする方法も提供する。また本発明は、該新規ポリマーの溶液、好ましくは水溶液でフォトレジストをコーティングし、次いで像形成性露光及び現像することによって、基体上にこのフォトレジストのパターンを形成する方法も提供する。

しかし得る着色されたモノマー単位について好ましい種類のものは、以下の構造で定義される。



上記式中、

R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は、互いに独立して、水素、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、シアノ、ジビニルシアノ、アリール、アラルキル、アミノ、ヒドロキシ、フルオロアルキル、ニトロ、アルキルエーテル、アミド、アルキルアミド、スルホン酸、スルホネートエステル、カルボン酸、カルボン酸エステル、またはカルボン酸もしくはスルホン酸のアルカリ塩であり、

Xは、N=N、R' C=CR'、R' C=NまたはN=CR'であり、ここでR'はHまたはアルキルで  
あり、

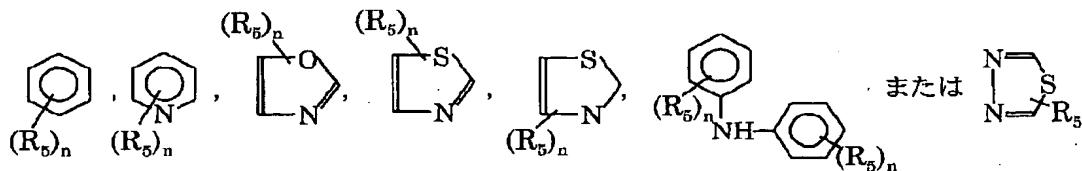
Yは、アリール、アラルキル、複素環状基またはアルキルであり、そして

mは、1～3である。

染料発色団の化学構造は、十分な吸収性、エッティング特性及び毒性の低い溶剤中への溶解性、特に水溶性を与えるための決定的な因子である。本発明においては、染料単位の特に良好な吸収特性は、X及びY基が、フェノール部分に共役的に結合していることによって与えられる。Xは、次の基、つまりN=N、R' C=CR'、

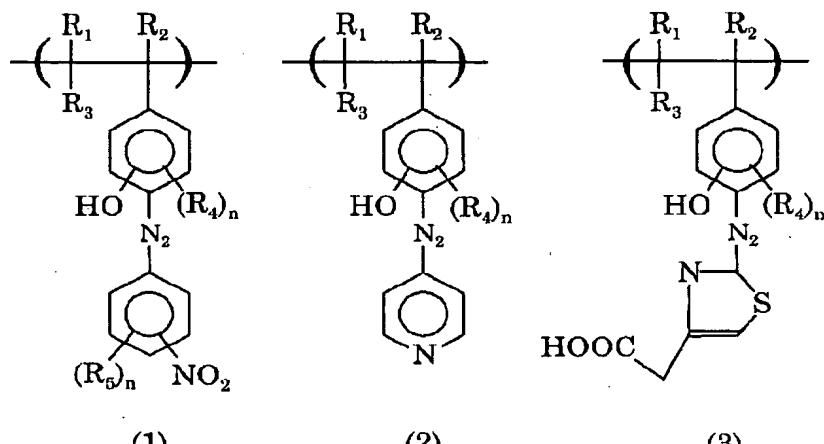
R' C=NまたはN=CR' (R' は、Hまたはアルキルである) から選択することができる。

。Yは、所望の吸収特性、エッチング特性及び溶解性を与えるために最適なものを選択することができる任意の有機基であり得る。Yとして機能し得る基の例は、次のものである。



式中、R<sub>5</sub>は、互いに独立して、水素、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、シアノ、ジビニルシアノ、アリール、アラルキル、アミノ、ヒドロキシ、フルオロアルキル、ニトロ、アルキルエーテル、アミド、アルキルアミド、スルホン酸、スルホネートエステル、カルボン酸、カルボン酸エステル、またはカルボン酸もしくはスルホン酸のアルカリ塩であり、そしてnは1～5である。

より具体的には染料単位は以下のものであることができる。



ポリマーの機能的性能が悪化しないことを条件に、必要にならば当業界において公知の追加的な染料モノマーを、該ポリマーに組み入れてもよい。このようなモノマーの例として、4-ヒドロキシスチレンベンゾトリアゾールを挙げることができ

る。

上記の定義及び本明細書の全体に通じて、アルキルとは、所望の炭素原子数及び価数を有する線状もしくは分枝状のアルキルを意味する。更に、アルキルとい

う用語には脂肪族環状基も包含され、これは単環式、二環式、三環式及びこれ以上の多環式のものであることができる。適當な線状アルキル基には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチルなどが包含され、そして分枝状アルキル基には、イソプロピル、iso-またはtert-ブチル、分枝状のペンチル、ヘキシル、オクチルなどが包含される。単環式または多環式アルキル基も使用し得る。更に、R<sup>4</sup>は、フェニル部分に縮合した環であることができ、ここでこのような系の例としてテトラリンの誘導体を挙げることができる。ここに記載のように、環状アルキル基は、アルキル、アルコキシ、エステル、ヒドロキシルまたはハロゲン基などの基で置換されていてもよい。

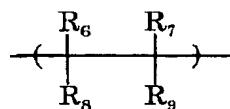
本発明の範囲内であることが意図される他のアルキル置換基は、二価の基、例えばメチレン、1,1-もしくは1,2-エチレン、1,1-、1,2-もしくは1,3-プロピレン及びこれらより高級の類似物であり、二価の環状アルキル基は、1,2-もしくは1,3-シクロペンチレン、1,2-、1,3-もしくは1,4-シクロヘキシレン及びこれらの類似物であることができる。

アリール置換基には、置換されていないアリール基、またはアルキル、アルコキシ、ヒドロキシル、エステルまたはハロゲンによって置換されたアリール基、例えばフェニル、トリル、ビスフェニル類、トリスフェニル類、フェニレン類、ビフェニレン類、ナフタレン、アントラセンなどが包含される。フルオロアルキル基は線状でも分枝状でもよく、トリフルオロメチル、1,1,2-トリフルオロエチル、ペントフルオロエチル、パーフルオロプロピル、パーフルオロブチル及び1,1,2,3,3-ペントフルオロブチルがその典型例であり得る。アルコキシ置換基には、なかでも、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、tert-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、ノナニルオキシ、デカニルオキシ、4-メチルヘキシルオキシ、2-プロピルヘプチルオキシ、2-エチルオクチルオキシ、フェノキシ、トリルオキシ、キシリルオキシ、フェニルメトキシが包含され得る。

特に断りがない限り、アルキルはC<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-アルキルであり、アリールは、1~3核の芳香族環であり、ハロゲンは、クロロ、フルオロまたはブロモであり、そし

てカルボン酸は、C<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>アルキルもしくはアリールカルボン酸である。

上記染料モノマーに加えて、該有色ポリマーは、芳香族基を持たない他の一種またはそれ以上のモノマーを含む。反射防止膜の芳香族度が高いと、フォトレジストに対するエッチング速度が早くなり、これよりエッチング工程での選択性が低減するので望ましくない。このポリマーは、上記有色モノマーの他に、以下の構造の単位を含み得る。



上記式中、R<sub>6</sub>～R<sub>9</sub>は、互いに独立して、水素、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、アルキルエーテル、アミノ、ヒドロキシ、フルオロアルキル、アミド、アルキルアミド、カルボン酸、カルボン酸エステル、スルホン酸、スルホン酸エステル、カルボン酸もしくはスルホン酸のアルカリ塩、または架橋性基であるか、あるいはR<sub>8</sub>とR<sub>9</sub>が一緒になって酸無水物基を形成する。

具体的には、該ポリマーは、アクリル酸もしくはそのエステル、メタクリル酸もしくはそのエステル、無水マレイン酸、アクリル酸ビニル、ビニルエーテル、アクリルアミド、ビニルカルボン酸、ビニルアルコールまたはビニルスルホン酸などのコモノマーから誘導され得る。これらのモノマーの一種またはそれ以上のものを当該ポリマーに導入してもよい。ベンゾトリアゾール基を含むモノマーを当該ポリマーに導入してもよく、これによって追加的な吸収性が得られる。使用し得る具体的なモノマーの一つがメタクリル酸メチルである。これらの選択されたコモノマーは、酸、潜在的な酸もしくは熱の存在下に該ポリマーを架橋させることができる架橋性基を有していてもよい。水溶性の性質を高める、親水性の置換基を有するコモノマー、例えば酸もしくはその塩、及びビニルエーテル、無水マレイン酸、無水フマル酸、ビニルピロリドン類及びアクリルアミド類などの追加的なコモノマーを使用してもよい。上記親水性基としては、O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OH-(CH<sub>2</sub>)-OH、(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH(n=1～4)、COO(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキル、COOX、SO<sub>3</sub>X(XはH

O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OH、(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH(n=1～4)、COO(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキル、COOX、SO<sub>3</sub>X(XはH

、アルカリ金属、アンモニウムまたはアルキルアンモニウム)、及び $\text{CONHCH}_2\text{OH}$ がその典型例であり得る。

当該有色ポリマーの最終的な化学構造は、反射防止膜に所望とされる性質、例えば吸収波長、吸収の強さ、溶解性特性、屈折率、エッチング特性及びコーティング適用性などについての所望の性質を与えるようなモノマー性単位の種類及び比を選択することによって最適化される。該反射防止膜のポリマーの吸収波長は照射波長のそれに適合される。典型的には、この波長は180nm～450nmの範囲、好ましくはg-及びi-線露光にはそれぞれ436nm及び365nm、KrFレーザーには248nm、及びArFレーザーには193nmである。広帯域露光装置は、広い範囲の波長にわたり吸収を示すポリマーを必要とする。高吸収性のポリマーは光がフォトレジスト中に後方反射するのを阻止し、効果的な反射防止膜として機能する。適切なコモノマー及び置換基の選択が、ポリマーの屈折率並びに吸収波長及び強度を最適化し、フォトレジスト中への光の後方反射を最小限なものとすることを可能とする。更に、高吸収性のポリマーは、フォトレジストの下により薄い塗膜を適用することを可能とし、これがより良好な像の転写を導く。毒性の低い溶剤、例えばPGMEA、PGMEまたはEL、特に水中への該有色ポリマーの溶解性は、本発明の更に別の非常に重要な特徴である。ポリマー上の置換基を変えることによって、該ポリマーの溶解性特性を更に最適化することが可能である。

重合に使用する方法は、ビニルポリマーの重合に関して当業界において公知の如何なる方法、例えばイオン重合法または遊離基重合法が可能である。形成されるポリマー構造は、交互、ブロックもしくはランダムコポリマーから構成することができる。このポリマーの重量平均分子量は約2,500～約1,000,000の範囲である。

染料含有モノマーのモル%は、最終的なポリマー中、約5～90%の範囲であり得、そしてコモノマー(一種もしくは複数種)のモル%は、約10～約95%の範囲となることができる。更にまた、当該ポリマーは、ポリマー製造の各合成段階に由来する未反応の前駆体及び/またはモノマーを含んでいてもよい。染料官能基は、重合の前にモノマー中に導入してもよいし、また重合後に、ポリマーのフェ

ノール懸垂基と反応させることもできる。

当該反射防止膜用組成物は、本発明によるポリマー及び適当な溶剤もしくは溶剤混合物を含む。塗膜の性能を高めるために他の成分を添加することもでき、これには例えばモノマー性架橋剤、モノマー性染料、低級アルコール、架橋を促進するための添加剤、均展剤、粘着促進剤、発泡防止剤などが挙げられる。架橋剤の例には、これに制限されないが、メラミン類、グリコウリル、ヒドロキシアルキルアミド、エポキシ及びエポキシアミン樹脂、ブロックドイソシアネート、及びジビニルモノマーが含まれる。架橋剤を含む該反射防止膜用溶液に添加し得る、架橋促進用の添加剤は、p-トルエンスルホン酸などの酸、及び2,1,4-または2,1,5-ジアゾナフトキノン類などの潜在的な酸である。該反射防止膜用組成物にはモノマー性染料を添加してもよく、この例は、スダンオレンジ、2,4-ジニトロナフトール、クルクミン、クマリン類などである。

本反射防止膜の吸収性は、染料官能基上の置換基を適当に選択することによって或る特定の波長または特定の範囲の波長に最適化することができる。電子吸引性または電子供与性の置換基を用いると、通常、吸収波長はそれより長波長側または短波長側にシフトされる。更に、特に好ましい溶剤中への本反射防止膜用ポリマーの溶解性は、モノマー上の置換基を適切に選択することによって調節することができる。

本反射防止膜用組成物のポリマーは、溶液全体の重量を基準に約1%～約30%の範囲で存在する。使用される正確な重量は、ポリマーの分子量及び所望とされる塗膜の厚さに依存する。使用し得る、混合物もしくは単独で使用される典型的な溶剤は、PGME、PGMEA、EL、シクロペンタノン、シクロヘキサン、及び gamma-ブチロラクトンであり、中でもPGME、PGMEA及びELもしくはこれらの混合物が好ましい。毒性が低く、良好なコーティング適用性及び溶解特性を有する溶剤が通常好まれる。本発明の他の態様は、本発明による有色ポリマーと水、あるいはこのポリマーと水及び水と混和可能な低級アルコール、ケトンまたはエステルとを含む組成物である。低級アルコールまたはエステルの例は、エタノール、イソプロピルアルコール、酢酸ブチル及びアセトンである。

本反射防止膜は基体の上表部にコーティングされ、そして更にドライエッキン

グ工程に付されるために、その膜が、半導体デバイスの性質に悪影響を及ぼさないほどに十分に低い金属イオン濃度及び純度を有していることが望まれる。それゆえ、金属イオン濃度を低減し及び異物を減らすために、ポリマーの溶液をイオン交換カラム中に通したり、濾過及び抽出するなどの処理が使用できる。

本反射防止膜用組成物は、当業者には周知の技術、例えば浸漬法、回転塗布法または吹付け法を用いて基体上にコーティングされる。本反射防止膜の膜厚は約 $0.1\mu\text{m}$ (マイクロメーター)～約 $1\mu\text{m}$ (マイクロメーター)の範囲である。この膜は更にホットプレートまたは熱対流炉で加熱処理し、残留する溶剤を除去し及び必要に応じて架橋を誘発させ、そして反射防止膜を不溶化して反射防止膜とフォトレジストとが混ざり合うのを阻止する。

フォトレジスト中の光活性化合物の感度が、反射防止膜のそれに適合するものであれば、フォトレジストは、半導体工業において使用される如何なる種類のものでもよい。

フォトレジスト組成物にはネガ型とポジ型の二つのタイプのものがある。ネガ型フォトレジスト組成物を像形成性露光した場合は、レジスト組成物の露光された領域が現像剤溶液に対して溶けにくくなり(例えば、架橋反応が生ずる)、一方フォトレジスト膜の非露光領域はこのような溶液に対して比較的可溶性のままに維持される。それゆえ、露光したネガ型レジストを現像剤で処理することにより、フォトレジスト膜の非露光領域が除去され、そして膜にネガ型の像が形成される。それにより、フォトレジスト組成物が付着していたその下の基体表面の所望の部分が裸出される。

一方、ポジ型フォトレジスト組成物を像形成性露光した場合には、フォトレジスト組成物の露光された領域が現像剤溶液に対してより可溶性になり(例えば、転位反応が生ずる)、そして非露光領域は、現像剤溶液に対して比較的不溶性のまま維持される。それゆえ、露光されたポジ型フォトレジストを現像剤で処理することにより、膜の露光領域が除去されそしてフォトレジスト膜にポジ型の像が形成する。ここでもまた、下にある表面の所望の部分が裸出される。

ポジ型フォトレジスト組成物は、通常、ネガ型レジストよりも良好な解像能力及びパターン転写特性を有するため、現在これらはネガ型レジストよりも好まれ

ている。フォトレジスト解像度とは、レジスト組成物が露光及び現像処理の後に、高いレベルの鋭い像縁をもってフォトマスクから基体へと転写できる最小の图形と定義される。現在、多くの製造用途において、1ミクロン未満のオーダーのレジスト解像度が必要とされている。さらに、現像したフォトレジストの壁の側面が基体に対してほぼ垂直であることが大概において望まれる。このようなレジスト膜の現像領域と非現像領域との間の明確な区分が、マスク像の基体への正確なパターン転写を導く。このことは、最近の小型化傾向がデバイス上での微小寸法を小さくしているので、いっそう重要になっている。

ノボラック樹脂及び光活性化合物としてのキノン-ジアジド化合物を含むポジ型フォトレジストは当業界において周知である。ノボラック樹脂は、典型的には、ホルムアルデヒドと一種またはそれ以上の多置換されたフェノール類とを、シユウ酸等の酸触媒の存在下に縮合させることによって製造される。一般的に光活性化合物は、ポリヒドロキシフェノール性化合物とナフトキノンジアジド酸またはこれの誘導体とを反応させることによって得られる。これらのタイプのレジストの感度は典型的には約350nm～440nmである。

約180nm～約350nmの範囲の短波長に感度を示すフォトレジストも使用できる。248nm付近で感度を示すこのレジストは、通常、ポリヒドロキシスチレンまたは置換されたポリヒドロキシスチレン誘導体、光活性化合物及び場合によっては溶解抑制剤を含む。これに関連して、米国特許第4,491,628号、米国特許第5,069,997号及び米国特許第5,350,660号が、使用されるフォトレジストの種類を例示するものとして引用し得る。なお、これらの特許文献の内容は引用によって全てここに掲載されたものとする。同様に、193nm付近で感度を示すレジストも使用できる。

更に本発明の方法は、該新規反射防止膜で基体をコーティングしそしてこれをホットプレートまたは熱対流炉で十分に高い温度及び十分に長い時間加熱処理して、塗膜がフォトレジストのコーティング用溶液または水性アルカリ性現像剤中に溶けなくなるほど十分な程度に、そのコーティング溶剤を除去し及び必要に応じてポリマーを架橋させることも含む。当業界において周知の方法を用いて、基体の縁をきれいにするためにエッジリーンス剤を使用することもできる。好ましい

温度範囲は約70°C～約250°Cである。温度が70°C未満であると、溶剤除去が不十分

であったり、架橋の程度が不十分になり、一方、250°Cより高い温度の場合は、ポリマーが化学的に不安定になる場合がある。次いで、フォトレジストのフィルムを反射防止膜の上表部にコーティングしそしてベーク処理してフォトレジスト溶剤を実質的に除去する。そして、このフォトレジストを像形成性露光しそして水性現像剤中で現像して、処理されたレジストを除去する。任意の加熱処理段階を、現像の前及び露光の後に工程に組み入れることができる。フォトレジストをコーティング及び像形成する方法は当業者には周知であり、使用するレジストの特定の種類に対して最適化される。次いで、パターン形成された基体を適當なエッチングチャンバ中でドライエッチングして、反射防止膜の露光された部分を除去することができる。この際、残留しているフォトレジストはエッチングマスクとして働く。

相互混合を防ぐために、反射防止膜とフォトレジストとの間に中間層を入れることもでき、これも本発明の範囲内に含まれるものとする。この中間層は溶剤からキャスチングされる不活性のポリマー、例えばポリスルホン及びポリイミド類である。

本発明の方法は、更に、フォトレジストで基体をコーティングし、該新規反射防止膜用組成物でこのフォトレジストをコーティングし、そして加熱処理して溶剤を除去することも含む。次いでフォトレジストは標準的な露光技術を用いて像形成性露光し、そして水性アルカリ性現像剤で現像する。好ましい態様の一つでは、該反射防止膜用組成物は、該新規ポリマーを水中に含んでなる溶液を含む。これは、現像段階中に頂部層が除去され、プロセス全体が簡略化されるので望ましい。

以下の具体例は、本発明の組成物を製造及び使用する方法の詳細な例示を与えるものである。しかし、これらの例は本発明の範囲をどのようにも限定または減縮することを意図したものではなく、本発明を実施するのに排他的に使用すべき条件、パラメーターまたは値を与えるものと解釈すべきではない。

実施例1ジアゾ化反応：

4-アミノアセトアニリド(0.035mol、5.25g)を室温で30分間、6規定のHCl(17.5ml)と混合し、次いで0℃に冷却した。この懸濁溶液に、冷やした亜硝酸イソブチル(0.039mol、4.02g)を滴下した。この溶液を、過剰の亜硝酸塩の存在下に0～5℃で1時間攪拌した。なお、この過剰の亜硝酸塩の存在は、ヨウ化カリウム(KI)デンプン紙が暗色を示すことによって確認される。次いで、過剰の亜硝酸塩を1mlの10重量%スルファミン酸水溶液で中和し、そして得られたジアゾニウム塩溶液を、カップリング反応に備えて0℃で維持した。

カップリング反応：

ポリ4-ヒドロキシスチレン-co-メチルメタクリレート(PHS-MMA)7.70g(0.035mol)を含む冷却したテトラヒドロフラン(THF)200ml中に、10mlの10%水酸化ナトリウム及び100mlの水を添加した。最初はPHS-MMAが析出するが、そのうちTHF/水混合溶剤中に再溶解した。この溶液のpH値は約13.5であった。そして、25%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液を添加することによってpHを10.8～13.5に維持しながら、10℃未満の温度下に、上記で作製したジアゾニウム塩溶液をこのPHS-MMA溶液に滴下した。10℃で1時間攪拌した後、濃塩酸10mlを含む水800mlからポリマーを析出させ、濾過し次いで減圧炉中で乾燥させた。乳酸エチル中のこの反応したポリマーの紫外-可視スペクトログラフは358nmで $\lambda_{max}$ を示した。

実施例2ジアゾ化反応：

4-アミノ安息香酸エチル(0.035mol、5.78g)を、室温で30分間、6規定のHCl(17.5ml)と混合し、次いで0℃に冷却した。この懸濁液に、冷やした亜硝酸イソブチル(0.039mol、4.02g)を滴下した。この溶液を過剰の亜硝酸塩の存在下に0～5℃で1時間攪拌した。なお、過剰の亜硝酸塩の存在は、KI-デンプン紙が暗色を示すことによって確認される。次いで、過剰の亜硝酸塩を、1mlの10重量%スルファミン酸水溶液で中和し、そして得られたジアゾニウム塩溶液を、カップ

リング反応に備えて0°Cに保持した。

### カップリング反応：

PHS-MMAを7.70 g (0.035mol) 含む冷却したTHF100ml中に、約5mlの10%水酸化ナトリウム及び50mlの水を添加した。最初はPHS-MMAは析出するが、そのうちTHF/水混合溶剤中に再溶解した。この溶液のpHは約13であった。TMAH (水中25%) を添加することによりpHを10.0~10.5に維持しながら、10°C未満の温度で、上記で作製したジアゾニウム塩溶液をこのPHS-MMA溶液に滴下した。追加で80mlのTHFをこの反応中に添加すると、この反応混合物は二層に分離した。10°Cで1時間半攪拌した後、濃塩酸を添加することによってpHを1.3に調節した。次いで得られたポリマーを1600mlの水から析出させ、濾過しそして減圧炉中で乾燥した。EL中のこの反応したポリマーのUV-可視スペクトログラフは、331nmで $\lambda_{\max}$ を示した。

### 例3~9

例1及び2に記載した一般製造手順を用いて合成したPHS-MMAに基づくアゾ染料及びこれらの染料について測定された $\lambda_{\max}$ を表1に記載する。

表1

例	出発アニリン	$\lambda_{\max}$ (nm)
3	1-アミノ-4-ナフタレンスルホン酸	380
4	2-アミノテレフタル酸	330
5	4-アミノアセトフェノン	335
6	4-アニシライド(anisilide)	354
7	N-(2,4-ジニトロフェニル)-1,4-フェニレンジアミン	303
8	2-アミノ-4-(エチルスルホニル)フェノール	389
9	4-ニトロアニリン	399

### 例10

### ジアゾ化反応：

スルファニル酸(0.05mol、8.66g)を25%TMAH水溶液18.2ml中に溶解しそして0~5°Cに冷却した。この溶液に、冷やした亜硝酸t-ブチル7.0ml(0.06mol)を添加し、次いで6規定のHCl (0.10mol、16.7ml)をゆっくりと添加した。生じたジアゾニウム塩がこの溶液中に懸濁した。これを次いで1時間攪拌し、そしてカップ

リング反応に備えて0℃に保持した。

カップリング反応：

THF50ml及び水50ml中のPHS-MMA(0.05mol、11.0g)の溶液に、水中25%のTMAHを30ml添加した。最初はPHS-MMAが析出するが、そのうちゆっくりと再溶解した。この溶液のpHは約14であった。上記で作製したジアゾニウム塩溶液を10℃未満の温度でこのPHS-MMA溶液にゆっくりと添加した。追加で13mlのTMAH溶液をこの反応中に添加してpHを約10~11に維持し、そしてこの反応の終わりにpHを7.5に調節した。10℃で1時間攪拌した後、生じたポリマーをエタノール1000ml中に析出させそして濾過した。水中のこのポリマーのUV-可視スペクトログラムは330nmで $\lambda_{max}$ を示した。

例 1 1

ジアゾ化反応：

4-アミノ安息香酸(0.10mol、13.7g)を、室温で30分間、41.7mlの6規定のHCl中に懸濁させ、次いで0℃に冷却した。この懸濁液に、冷やした亜硝酸t-ブチル(0.11mol、12.9ml)を滴下した。この反応を0~5℃で1時間攪拌した。得られたジアゾニウム塩は水中に溶解し、透明な溶液を与えた。これをカップリング反応に備えて0℃に保持した。

カップリング反応：

THF100ml及び水50ml中のPHS-MMA(0.10mol、22.0g)の溶液に、水中25%のTMAHを50ml添加した。PHS-MMAが直ちに析出するが、次いでゆっくりと再溶解した。この溶液のpHは約14であった。追加で25%TMAH水溶液を添加することによってpHを10~11に維持しながら、10℃未満の温度で、上記で作製したジアゾニウム塩溶液をこのPHS-MMA溶液にゆっくりと添加した。10℃で2時間攪拌した後、得られたポリマーを30%エタノール1300ml中で析出させ、濾過そして減圧炉中で乾燥した。乳酸エチル中でのこのポリマーのUV-可視スペクトログラフは、330nmで $\lambda_{max}$ を示した。

例 1 2

ジアゾ化反応：

水50ml中に、3-アミノ-4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸一水和物(0.05mol、1.0.30g)、TMAH(水中25%、0.05mol、18.2ml)及び亜硝酸ナトリウム(0.06mol、4.07g)を順番に添加した。この溶液を0℃に冷却し、次いで冷やした6規定のHCl溶液(0.10mol、16.7ml)中にゆっくりと添加した。0~5℃で1時間攪拌した後、スルファミン酸溶液を添加して過剰の亜硝酸塩を中和した。このジアゾニウム塩溶液をカップリング反応に備えて0℃に保持した。

#### カップリング反応：

エタノール100ml及び水100ml中のPHS-MMA(0.05mol、11.0g)の溶液に、水中25%のTMAHを25ml添加した。PHS-MMAが最初は析出するが、次いでゆっくりと再溶解した。この溶液のpHは約15であった。上記で作製したジアゾニウム塩溶液を、10℃未満の温度でこのPHS-MMA溶液にゆっくりと添加した。この反応混合物を更に1時間10℃で攪拌した。水中でのこのポリマーのUV-可視スペクトログラムは、367nmで $\lambda_{max}$ を示した。

#### 例1 3

例1に記載のポリマー性染料4.29gを、64.90gのEL中に溶解した。これに、架

橋剤である0.65gのCYMEL®303(Cytec Industries Inc.から入手できる)及び有機酸である0.08gのCycat®296-9(Cytec Industries Inc.から入手できる)を添加した。この溶液を0.2μm(マイクロメーター)ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)フィルターを通して濾過し、数枚の10.16cm(4インチ)シリコンウェハ上に回転塗布して均一な塗膜を得、そしてホットプレート上で175℃で60秒間ベーク処理した。次いで、これらのコーティングされたウェハをPGMEA及びEL中にそれぞれ

別々に20秒間づつ浸漬し、そしてAZ®300MIF TMAH現像剤(Hoechst Celanese Corporationから入手できる)中に40秒間浸漬した。遠心乾燥(spin drying)後、これらのいずれの場合でも塗膜の損失は観察されなかった。

#### 例1 4

53.07gのPGMEA中の例2に記載のポリマー性染料4.00gの溶液に、架橋剤であ

る0.41gのCYMEL®303 (Cytec Industries Inc. から入手可能) 及び有機酸である0.048gのCycat®600 (Cytec Industries Inc. から入手可能) を添加した。この溶液を $0.2\mu m$ (マイクロメーター) PTFEフィルターを通して濾過し、数枚の10.16cm(4インチ)シリコンウェハ上に回転塗布して均一な塗膜を得、そしてホットプレート上で175°Cで60秒間ベーク処理した。次いで、コーティングされたウェハをPGMEA及びSEL中にそれぞれ別々に20秒間づつ浸漬し、そしてAZ® 300 MIF TMAH現像剤 (Hoechst Celanese Corporationから入手可能) 中に40秒間浸漬した。遠心乾燥後、これらのいずれの場合にも塗膜の損失は観察されなかった。

### 例15

例13及び14に記載の各々の有色ポリマー溶液を、数枚の10.16cm(4インチ)シリコンウェハ上に回転塗布し、ついでホットプレート上で170°Cで60秒間ベーク処理して2000Åの膜厚を得た。次いで、これらのコーティングされたウェハを回転塗

布により5000ÅのAZ® 7805フォトレジスト (Hoechst Celanese Corporation, 70 Meister Ave., Somerville, NJ 08876から入手可能) でコーティングし、そしてホットプレート上で90°Cで60秒間ベーク処理した。5000ÅのAZ® 7805フォトレジ

ストでコーティングした別の10.16cm(4インチ)ウェハをホットプレート上で90°Cで60秒間ベーク処理して、そしてこれを参考品として使用した。これらのウェハを、 $0.2\sim1.2\mu m$ (マイクロメーター)の範囲の様々なサイズの線を含むレチクルを用いてNIKON® 0.54 NA i-線ステッパにより像形成性露光し、及び線量を $2mJ/cm^2$ 及びフォーカスを $0.2\mu m$ (マイクロメーター)づつ高めて $15\times21$ のフォーカス-露光マトリックスを用いて露光した。これらの露光されたウェハを110°Cで60秒間ベーク処理し、そしてOptitrack®コーティングトラック上でAZ® 300 MIF TMAH現像剤を用いて35秒間パドル現像した。これらのウェハ上に形成されたレジストパターンを、Hitachi® S-4000 電界放出走査型電子顕微鏡により評価した。

表2は、反射防止膜(AntiReflective Coating; A.R.C.)を施していない、裸のシ

リコンウェハ上のAZ®7805フォトレジストに対する、本発明の反射防止膜を施したAZ® 7805フォトレジストの比較結果を示す。

表2

試料	DTP (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度	定在波
例13	170	0.32 μm	なし
例14	152	0.30 μm	なし
A.R.C.なし	195	0.38 μm	激しく発生する

DTP = ドーズ・ツゥー・プリント(Dose to print(描画必要線量))

本発明の反射防止膜を施した試料は明らかにより良好な解像度を示し、定在波の発生を抑えかつ同等の感光性を示す。

### 例16

#### スウィング比低減試験

フォトレジストのスウィング比は、半導体デバイス製造において通常使用される高反射性基体または多段表面上でのフォトレジストパターンの線幅変動に密接に関係する。スウィング比が小さいほど、反射性基体または段差表面上での線幅制御がより良好になる。スウィング比は以下の等式

$$\text{スウィング比} = (E_{\max} - E_{\min}) / ((E_{\max} + E_{\min}) / 2)$$

[式中、 $E_{\max}$ 及び $E_{\min}$ は、スウィングカーブ上の最大及び最小値におけるレジスト膜厚を除去するための線量に相当する]

を用いて計算した。スウィングカーブは、現像後のレジスト膜を除去するのに必要とされる線量を、レジスト膜厚の関数としてプロットすることによって生成した。

数枚の10.16cm(4インチ)ウェハを例13及び14の反射防止膜でコーティングし、170°Cで60秒間ベーク処理し、次いで60秒間の間90°Cのソフトベーク処理温度を用

い、MTI-Flexifab®コーナーによりAZ®7805フォトレジストをコーティングして、 $0.5 \mu m$ (マイクロメーター)~ $0.9 \mu m$ (マイクロメーター)の膜厚を得た。これらのウェハを、レチカルとして透明石英ガラスを用い及び $2 mJ/cm^2$ づつ線量を増加させて $11 \times 11$ 露光マトリックスをステッパに描画させるプログラムを用いて、

NIKON® 0.54 NA i-線ステッパにより像形成性露光した。次いでこれらの露光されたウェハを110°Cで60秒間ベーク処理し、そしてOptitrack®コーティングトラックを用いて35秒間、AZ® 300 MIF TMAH現像剤によりパドル現像した。塗膜を除去するためには必要な最小の線量を、対応するレジスト膜厚の関数としてプロットした。スwingingカーブと称される正弦曲線が得られた。

各々のA.R.C.のスwinging比を、上記の等式によって計算した。スwinging低減率(%)は、以下の等式によって求める。

$$\text{スwinging低減率(%)} = \frac{(\text{AZ}®7800 \text{ のスwinging比} - \text{A.R.C.上の AZ}®7800 \text{ のスwinging比})}{(\text{AZ}®7800 \text{ のスwinging比})}$$

表3

A.R.C. ポリマー	スwinging低減率(%)
A.R.C.なし	0
例13	88.87
例14	90.26

本発明の反射防止膜が、試験したフォトレジストのスwinging比を効果的に低減させていることが表3から明らかに示され得る。

例17

水43.0g中の例10のポリマー性染料2.29gの溶液に、架橋剤である1.14gのCYMEL®373 (Cytec Industries Inc. から入手可能) 及び有機酸である0.16gのCycat®600 (Cytec Industries Inc. から入手可能) を添加した。この溶液を0.2μm(マイクロメーター)ナイロンフィルターを通して濾過し、10.16cm(4インチ)シリコンウェハ上に回転塗布して均一な塗膜を得、そしてホットプレート上で200°Cで60秒間ベーク処理した。次いでこのコーティングされたウェハをPGMEA及びEL中にそれぞれ別々に20秒間づつ、及びAZ® 300 MIF TMAH現像剤(Hoechst Celanese Corporationから入手可能)中に40秒間浸漬した。遠心乾燥後、塗膜の損失は観察されなかった。

例18

数枚の10.16cm(4インチ)のシリコンウェハーに、AZ® 300 MIF TMAH現像剤

(Hoechst Celanese Corporation, AZ Photoresist Products, 70 Meister Ave., Somerville NJ 08876, U.S.A.)を下塗りし、次いで脱イオン水でこれをすすいだ。これらの現像剤を下塗りした10.16cm(4インチ)ウェハーに、例17に記載のA.R.C.ポリマーの水溶液を回転塗布し、そしてこれらをホットプレート上で200°Cで120

秒間ベーク処理して2000Åの膜厚を得た。次いでこれらのウェハをAZ®7805フォトレジスト(Hoechst Celanese Corporation, 70 Meister Ave., Somerville, NJ 08876から入手可能)でコーティングし、そして60秒の間90°Cの温度を用いてベーク処理して、0.3~0.5μm(マイクロメーター)のフォトレジスト膜厚を得た。これらのウェハを、透明石英ガラスレチカルを用い及び2mJ/cm<sup>2</sup>づつ線量を増加させて11×11の露光マトリックスをステッパに描画させるプログラムを用いて、NIKON® 0.54 NA i-線ステッパにより像形成性露光した。これらの露光されたウェハを110°Cで60秒間ベーク処理し、そしてAZ® 300 MIF TMAH現像剤により35秒間パドル現像した。この塗膜を除去するのに必要な最小の線量をドーズ・ツゥー・クリア( $E_0$ ) (Dose-to-clear; 塗膜除去必要線量)と定義した。 $E_0$ を対応するレジスト膜厚の関数としてプロットすると、スウィングカーブと呼ばれる正弦曲線が得られた。

A.R.C.ポリマーを施したもしくは施さなかったAZ®7805フォトレジストのスウェイイング比を例16に記載のように測定した。その結果を以下の表に記す。

表4

試料	スウェイイング比	スウェイイング低減率(%)
AZ® 7805	29.02%	0
例17のA.R.C. + AZ®7805	11.11%	61.7%

例17の反射防止膜がスウェイイング比を61.7%も効果的に低減させることができることが明らかに示される。

#### 例19

シリコンウェハを、フォトレジスト溶液、例えばAZ®7805 フォトレジストでコーティングし、そして60秒間90°Cの温度を用いてベーク処理して約0.5マイクロ

メーターのフォトレジスト膜厚を得る。該新規ポリマーの水性コーティング材をこのフォトレジストの上表面にコーティングする。次いでこのウェハを、マスクを通してi-線ステッパーで露光して所望のパターンを得る。次いでこの基体を110℃で60秒間ベーク処理し、そしてAZ®300 MIF TMAII 現像剤を用いて35秒間現像する。

この例は、該新規ポリマーコーティング材を有色の頂部反射防止膜として使用する方法を例示するものである。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 98/02334
---

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 G03F7/09
---

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
--------------------

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 G03F C08F C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
--

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 525 457 A (NEMOTO HIROAKI ET AL) 11 June 1996 see claim 1 see the whole document	1-25
A	EP 0 385 442 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 5 September 1990 see the whole document	1-25
A	GB 2 152 937 A (BEVALOID LTD) 14 August 1985 see the whole document	1-6

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  7 August 1998	Date of mailing of the international search report  25/08/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 051 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Martins Lopes, L

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 98/02334

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5525457	A 11-06-1996	NONE		
EP 0385442	A 05-09-1990	JP 2226250 A JP 2640137 B DE 69009231 D DE 69009231 T US 5130224 A		07-09-1990 13-08-1997 07-07-1994 05-01-1995 14-07-1992
GB 2152937	A 14-08-1985	AU 578443 B AU 3768685 A CA 1248284 A EP 0157465 A MX 166863 B US 4704440 A		27-10-1988 05-09-1985 03-01-1989 09-10-1985 09-02-1993 03-11-1987

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup> //(C 0 8 F 212/14 220:14)	識別記号	F I	マークコード (参考)
(72) 発明者 カンナ・ディネッシュ・エヌ アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08822 フレミントン、サトン・ファー ム・ロード、7			
(72) 発明者 シャン・ジアンフィ アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08829 ハイ・ブリッジ、ロビン・レイン、 2			
(72) 発明者 ダラム・デイナ・エル アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08822 フレミントン、コッパー・ペニ ー・ロード、41			
(72) 発明者 ダメル・ラルフ・アール アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08822 フレミントン、クaimビー・レイ ン、8			
(72) 発明者 ラーマン・エム・ダリル アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08822 フレミントン、コンコード・リッ ジ・ロード、62			